



| | | |
|---|--|--|
| (51) 国際特許分類6 C09D 5/00, 5/02, 7/12, 133/04, 175/04 | A1 | (11) 国際公開番号 WO97/48772 (43) 国際公開日 1997年12月24日(24.12.97) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP97/02083 (22) 国際出願日 1997年6月17日(17.06.97) (30) 優先権データ 特願平8/157998 1996年6月19日(19.06.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松本油脂製菓株式会社 (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.)[JP/JP] 〒581 大阪府八尾市洪川町二丁目1番3号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 田中耕嗣(TANAKA, Koji)[JP/JP] 北野健一(KITANO, Kenichi)[JP/JP] 増田俊明(MASUDA, Toshiaki)[JP/JP] 〒581 大阪府八尾市洪川町二丁目1番3号 松本油脂製菓株式会社内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP) | (81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書 | |
| (54)Title: CHIPPING RESISTANT PAINT (54)発明の名称 耐チッピング塗料 (57) Abstract A water based chipping resistant paint which contains a solid component (30 to 65 weight percents) and a slowly-evaporating solvent (0.1 to 10 weight percents) as a water based dispersion substance and wherein the solid component contains a resin having a film forming function, thermally expansive fine grains and a chipping resistant material (respectively, 15 to 75 weight percents, 0.2 to 25 weight percents and 20 to 80 weight percents). The chipping resistant paint facilitates vaporization of water at the time of film formation owing to mixing of the slowly-evaporating solvent, can prevent cracking and blistering of a film due to water remaining in the film and vaporization of water remaining after the film formation, and readily form a thick film owing to an expansion effect of the thermally expansive fine grains at the stage of baking after coating, and therefore is suitable for a chipping resistant undercoat for automobiles. | | |

(57) 要約

30～65重量%の固形分および0.1～10重量%の揮発性溶剤を水系分散体として含み、その固形分中に塗膜形成能を有する樹脂、熱膨張性微粒子および耐チップング材をそれぞれ15～75重量%、0.2～25重量%および20～80重量%の割合で含有する水系耐チップング塗料は、揮発性溶剤の配合により塗膜形成時の水の揮散を容易にし塗膜中の水の残留及び塗膜形成後の残留水の蒸発による塗膜の亀裂や膨れの発生を防止でき、また塗布後の焼き付け段階での熱膨張性微粒子の膨張効果により厚い塗膜を容易に形成することができ、自動車用耐チップング性アンダーコートとして好適である。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出版のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|-------------|----|-------------------|----|------------|
| AL | アルバニア | ES | スペイン | LR | リベリア | SG | シンガポール |
| AM | アルメニア | FI | フィンランド | LS | レソト | SI | スロヴェニア |
| AT | オーストリア | FR | フランス | LT | リトアニア | SK | スロヴァキア共和国 |
| AU | オーストラリア | GA | ガボン | LU | ルクセンブルグ | SL | シエラレオネ |
| AZ | アゼルバイジャン | GB | 英国 | LV | ラトヴィア | SN | セネガル |
| BA | ボスニア・エルツェゴビナ | GE | グルジア | MC | モナコ | SZ | スワジランド |
| BB | バルバドス | GH | ガーナ | MD | モルドヴァ共和国 | TD | チャード |
| BE | ベルギー | GM | ガンビア | MG | マダガスカル | TG | トーゴ |
| BF | ブルキナ・ファソ | GN | ギニア | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | TJ | タジキスタン |
| BG | ブルガリア | GR | ギリシャ | | | TM | トルクメニスタン |
| BJ | ベナン | HU | ハンガリー | ML | マリ | TR | トルコ |
| BR | ブラジル | ID | インドネシア | MN | モンゴル | TT | トリニダード・トバゴ |
| BY | ベラルーシ | IE | アイルランド | MR | モーリタニア | UA | ウクライナ |
| CA | カナダ | IL | イスラエル | MW | マラウイ | UG | ウガンダ |
| CF | 中央アフリカ共和国 | IS | アイスランド | MX | メキシコ | US | 米国 |
| CG | コンゴ | IT | イタリア | NE | ニジェール | UZ | ウズベキスタン |
| CH | スイス | JP | 日本 | NL | オランダ | VN | ヴェトナム |
| CI | コート・ジボアール | KE | ケニア | NO | ノルウェー | YU | ユーゴスラビア |
| CM | カメルーン | KG | キルギスタン | NZ | ニュージーランド | ZW | ジンバブエ |
| CN | 中国 | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | PL | ポーランド | | |
| CU | キューバ | KR | 大韓民国 | PT | ポルトガル | | |
| CZ | チェッコ共和国 | KZ | カザフスタン | RO | ルーマニア | | |
| DE | ドイツ | LC | セントルシア | RU | ロシア連邦 | | |
| DK | デンマーク | LI | リヒテンシュタイン | SD | スーダン | | |
| EE | エストニア | LK | スリランカ | SE | スウェーデン | | |

明 細 書

耐チップング塗料

5 技術分野

この発明は、金属基板の耐チップング性、防錆び性、防音性等を向上させるに有用な水系耐チップング塗料およびその自動車車体への利用に関するものである。

背景技術

- 10 自動車車体の床裏面、ホイールハウス内面、車体外面下部等には、アンダーコート材を塗工してこれらの部分での耐チップング性、防錆び性、防音性等を向上させようとするのが一般的である。従来、このようなアンダーコート材としては、塩化ビニル樹脂を主要成分とし、その他可塑剤、充填剤等を適宜含有させた塩化ビニル系ペースト塗料を耐チップング塗料として、塗工焼き付けし塗膜にした
- 15 塩化ビニル系プラスチゾルが使用されていた。そして、アンダーコート材として有効な性能をもたせるために、200～1000 μm の厚い塗膜を作成する必要がある、このため塩化ビニル系ペースト塗料の粘度を40000 c p s 程度もしくはそれ以上の高粘度にする必要があった。

- 特開平5-25419号公報及び米国特許第5,520,961号では、上記の
- 20 高粘度塗料に対し、熱膨張性マイクロカプセルを含んだ低粘度塩化ビニル系ペースト塗料が提案されている。

- しかし塩化ビニル系プラスチゾルは、自動車廃車後、鉄屑になって再度製鋼、鑄造等の原料として再生する際、塗膜の焼却に当たり塩化水素を発生するため、環境面で問題がある。また有機溶剤を多く使用する塩化ビニル系ペースト塗料
- 25 は作業環境、安全性の面でも問題がある。

このため、近年特に塩化ビニル系ペースト塗料にかわる塗料が要望され、これに沿う塗料として水を分散媒とした自動車用耐チップング塗料が注目されている。耐チップング塗料として使用する為には、塗料は前述の塩化ビニル系ペースト塗料のようにある程度の塗膜の厚みが必要であり、このため、いわゆるチキ

5 ソトロピー性が要求される。良好な水系塗料組成物に耐チップング塗料としてのこれら特性を持たせるために、水分散性無機充填剤の配合（特開平５－２１４２６９号公報）等が提案されている。また、耐チップング塗料の高い比重を低くするため、中空微粒子を配合することが欧州特許明細書第００２６３８８Ａ１号公報、及び特開平７－１６６０９３号公報に提案されている。

しかし、水系樹脂塗料において厚く塗工する場合は、その含有する水の蒸発のためのエネルギーが大きいために、塗膜表面の乾燥に比べて、塗膜内部の乾燥が著しく難しくなるといった問題がある。そのため塗料を乾燥焼き付けする際、表面だけが乾燥して皮膜化しても、内部の水が蒸発しにくく、１００℃以上になると水が沸騰した状態となったり、乾燥焼き付け終了後も内部に水が残ったりする。その結果、塗膜に亀裂、割れ、膨れが発生しがちである。

15 これらを防止する為に、感熱ゲル化剤の配合（特開平７－１６６０９４号公報）、塗膜成分となるポリマーのエマルジョン粒子を平均粒径０．３μm以上とし、かつ中空微粒子を配合する（特開平７－１６６０９６号公報）、無機質繊維の配合（特開平７－１６６０９７号公報）等による、塗膜の亀裂、割れ、膨れ発生への防止策が提案されているが、塗料の安定性に問題があったり、塗膜断面中に２００～５００μm程度の巨大な気泡を形成したりする場合がある。

20 本発明は安全で、環境に悪影響を及ぼさない耐チップング性に優れた水系樹脂組成物塗料を提供するものであり且つ、亀裂、割れ、膨れの無いアンダーコート材を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明の耐チップング塗料は３０～６５重量％、好ましくは３０～６０重量％の固形分および０．１～１０重量％の揮発性溶剤を水系分散体として含み、その固形分中に塗膜形成能を有する樹脂、熱膨張性微粒子および耐チップング材をそれぞれ１５～７５重量％、０．２～２５重量％および２０～８０重量％の割合で含有する水系塗料である。

また本発明の別の態様は上記の水系耐チップング塗料を、塗布後、加熱して得られる、独立気泡を有し膜厚が０．２～５mmである耐チップング塗膜である。

更に本発明の別の態様は上記の水系耐チップング塗料を金属基板上に塗布した後、熱膨張性微粒子の膨張開始温度以上に加熱して熱膨張性微粒子を膨張させて塗工厚より大きい膜厚とする耐チップング塗膜の形成方法である。

本発明の特徴は、厚塗りを必要とすることなく、薄く塗布した塗膜を、後工程
5 の乾燥焼き付け段階で熱膨張性微粒子の膨張効果を利用して、厚い塗膜を形成することができるものであり、これにより塗料の厚塗りに伴う種々の問題を解決することができた。

更に本発明の特徴は、造膜助剤である揮発性溶剤を配合することにより塗膜形成時の水の揮散を容易にして、塗膜中の水の残留および塗膜形成後の残留水の
10 蒸発による塗膜の亀裂や膨れの発生を防止するところにある。

更に本発明の特徴は、無機チップング材を配合することにより一層耐チップング性能を改良したところにある。

発明を実施するための最良の形態

15 以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の水系耐チップング塗料は、塗膜形成能を有する樹脂をエマルジョン等の水系分散体として含む。これらの水系分散体としては、一般に水性塗料として使われているエマルジョンがすべて使用できる。具体例としてはポリ酢酸ビニルエマルジョン、酢酸ビニルコポリマーエマルジョン、アクリル酸エステルコポリ
20 マーエマルジョン、ポリエチレンエマルジョン、パラフィンワックスエマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、ウレタン樹脂エマルジョン、ブタジエンステレンコポリマーラテックス、ブタジエンアクリロニトリルコポリマーラテックス、等が挙げられる。

造膜性や、顔料混和性、塗膜強度、硬さの点から特に望ましいのは、酢酸ビニルコポリマーエマルジョン、アクリル酸エステルコポリマーエマルジョン、ウレ
25 タン樹脂エマルジョンである。

水系耐チップング塗料の固形分中、これら塗膜形成能を有する水分散性樹脂の含有量は15～75重量%、好ましくは20～60重量%である。15重量%より少ないと塗膜中樹脂分が少なくなり後述の熱膨張性微粒子による気泡や充填材

に対する接着性やビヒクルの構成強度が低下しアンダーコート材として十分な強度を維持することが困難となり、好ましくない。また75重量%より多いと塗料のコストが上昇する。また熱膨張性微粒子の比率が低下し、有効なクッション性が得られず、耐チップング性が低下する上に重量低減の役割を果たさない。

- 5 本発明の水系耐チップング塗料には、熱膨張性微粒子および造膜助剤として遅揮発性溶剤を含有する。

熱膨張性の微粒子を含有した本発明の耐チップング塗料は、厚塗りを必要としないため、塗膜形成時の水分の揮発が容易であり、また、遅揮発性溶剤が乾燥焼き付け時に塗膜を形成する際の水分の揮発を円滑にする。これらの効果により、
10 塗膜の亀裂、割れ、膨れが防止される。また焼き付け後の塗膜は、熱膨張性の微粒子が乾燥焼き付け時に膨張し独立気泡を形成することによって厚い塗膜を形成するとともに塗膜の弾性を向上させるので、耐チップング性の向上が計られる。

熱膨張性微粒子としては、膨張剤を熱可塑性樹脂でマイクロカプセル化した熱膨張性マイクロカプセル、熱可塑性樹脂球に低沸点炭化水素を含浸させた熱発泡
15 性ビーズ等が挙げられる。これらの熱膨張性微粒子は、加熱により体積が20～150倍、好ましくは40～100倍に発泡するものが適しており、発泡後の粒径が20～200 μ m、好ましくは40～150 μ mであるものが適している。
また、発泡した微粒子の発泡構造は塗膜強度の点から独立気泡であることが好ましく、膨張開始温度100℃～150℃、最大膨張温度140℃～190℃の熱
20 膨張性微粒子が好ましい。熱膨張性マイクロカプセルは、例えば特公昭42—26524号公報、特開昭62—286534号公報などに記載されている従来公知の方法により製造することができる。熱発泡性ビーズは、例えば特開昭61—40335号公報などに記載されている公知の方法により製造できる。これら熱膨張性微粒子のうち、低沸点炭化水素を内包した熱膨張性マイクロカプセルが特
25 に好ましく用いられ、例えば商品名マツモトマイクロスフェアF（製造元：松本油脂製薬（株））が市販品として入手可能である。この商品の中でもマツモトマイクロスフェアF—82Dは140～190℃の加熱で発泡倍率40～70倍を有し、発泡後の粒径は40～150 μ mであり、また、マツモトマイクロスフェアF—100SSDは120～180℃の加熱で発泡倍率20～70倍を有し、

発泡後の粒径は10～100 μ mであり、いずれも好ましく用いられる。

熱膨張性微粒子の水系樹脂組成物への配合量は、上記耐チッピング塗料の固形分の0.2～25重量%、好ましくは0.5～15重量%である。熱膨張性微粒子の含有量が0.2重量%未満の場合には、塗膜膨張効果がなくなり、良好な耐チッピング性が得られない。また、25重量%を越えるとビヒクルに対して気泡の占める割合が多くなり塗膜がもろくなり耐チッピング性が低下する。この熱膨張性微粒子含有によって、同じ厚さの塗膜を形成する際、熱膨張性粒子を含まない塗料に比べ、少量の塗料ですむためアンダーコート材の軽量化効果、塗料使用量の削減が計られる。

10 また、この塗料は、造膜助剤として遅揮発性溶剤（皮膜形成助剤）を用いる。遅揮発性溶剤は塗料の最低造膜温度を下げる効果を持ち、かつ焼き付け塗膜形成時、塗膜を可塑化し、塗膜内部の水分の外への揮散を容易にすることにより良好な塗膜形成に寄与することができる。

遅揮発性溶剤としては、水との相溶性がよく、沸点が90～250℃の溶剤が好ましく用いられ、アルコール類、エチレングリコール、ブチルグリコール等のグリコール類およびその誘導体やグリシジルエーテル類等が例示される。遅揮発性溶剤は塗料組成物中に0.1～10重量%、好ましくは0.2～5重量%含有する。具体的な遅揮発性溶剤はブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、カルピトール、ブチルカルピトール、ブチルカルピトールアセテート、カルピトールアセテート、ヘキシレングリコール、デキサノールが挙げられる。この中ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、ヘキシレングリコールが特に好ましい。

遅揮発性溶剤の含有量が10重量%より多いと焼き付け後の塗膜を硬くし、もろくなりやすく耐チッピング性が低下する。また、焼き付け中、塗膜中に残り塗膜亀裂、割れ、膨れを作る原因ともなる。0.1重量%より少ないと、焼き付け時の、塗膜中の水分蒸発を円滑に行えず焼き付け後の塗膜に亀裂、割れ、膨れを生じる。

また沸点が250℃より高すぎると、焼き付け時揮発が遅くなりすぎ、塗膜膨れを作る原因ともなる。また焼き付け後の塗膜に残り塗膜汚れや塗膜割れを引き

起こす。一方、沸点が90℃より低すぎると、塗料作成時に冷却装置が必要となるなどの取扱いが困難となる。

本発明の水系耐チップング塗料には耐チップング性を付与するために、耐チップング材を含有する。耐チップング材としては無機クッション材が好適に使用される。

ここで無機クッション材とは、塗膜中に充填されて、碎石等による衝撃を吸収する微粒子をいう。本発明で使用される無機クッション材は不定型で水分散性樹脂に均一に分散し、塗膜中で適度な硬度を有する粉体である。この無機クッション材の粒子径は好ましくは1~200 μ m、特に好ましくは5~50 μ mである。

10 粒子径が1 μ mより小さいときには良好な耐チップング性が得られず、また粒子径が200 μ mを越えると塗膜にざらつき感を与えて塗膜の均一性を損なうため好ましくない。

本発明に使用される無機クッション材としては例えばタルク、クレー、炭酸カルシウム、シリカ、マイカ、カオリン、ロウ石、活性白土、酸性白土、ガラスビーズ等が挙げられるが、特にタルク、クレー、炭酸カルシウムが好ましい。

本発明の水系耐チップング塗料は、上記耐チップング材の少なくとも1種を塗料固形分中20~80重量%、好ましくは塗料固形分中30~70重量%含有する。耐チップング材の含有量が20重量%未満の場合には、クッション性がなくなり、良好な耐チップング性が得られない。また80重量%を越えると塗膜の伸びがなくなり、塗膜が損傷しやすくなると同時に耐チップング性も低下してしまう。

また最近では耐チップング材として中空微粒子組成物、例えば、ガラスバルーンのような無機バルーン、プラスチックバルーンのような樹脂バルーン等も上記無機クッション材と同様に使用されており、本発明においても単独または無機クッション材と併用して用いることができる。これら中空微粒子組成物はその重量に比べて体積が著しく大きいので、その配合量は固形分中20重量%以下でよく、その体積を考慮して好適な範囲が決められる。

また前記水分散性樹脂の他に可塑剤を配合することもできる。この可塑剤としてはフタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ジオクチル(DOP)、フタル酸ジ

イソノニル (D I N P) のような非水溶性フタル酸エステル類が好ましい。少量なら塗料作成時に少量ずつゆっくりと加えて配合することができるが、多量ならエマルジョン化して配合することが好ましい。

可塑剤の配合量は塗膜形成能を有する樹脂 100 重量%に対して 50 重量%以下が望ましく、多すぎると耐チップング塗料表面のべとつきや汚れを起こしたり、塗膜が柔らかくなりすぎ、十分な強度を維持することができず耐チップング性が低下するので好ましくない。

本発明の水系耐チップング塗料を所定粘度に調整する為に、増粘剤を用いてもよい。増粘剤としてアルカリ増粘性アクリルエマルジョン、高分子多糖類、メチルセルロース、ビトロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、等の水溶性高分子が好適である。増粘剤は所定粘度に調整する為に塗料組成物中に好ましくは 0.01 ~ 10 重量%加えることができる。

粘度調整後の塗料粘度は、必要とする初期塗工厚み（すなわち乾燥焼き付前の塗工厚み）にもよるが、一般には 10000 ~ 100000 c p s が好ましく、特に好ましくは 20000 ~ 70000 c p s である。

本発明の塗料は一般に、次のようにして調製することができる。乳化分散装置（例えば、特殊機化工業株式会社製、「ホモミキサー」）を使い塗料化を行う。まず、塗膜形成能を有する水分散性樹脂に熱膨張性微粒子を加え、十分分散する。次に、最終固形分が 65 重量%、好ましくは 60 重量%を越えないように水を加えた後、耐チップング材、遅揮発性溶剤、分散剤を加え、増粘剤を除く材料を完全に塗料化した後、増粘剤を用いて、所定の粘度に調整する。粘度調整されたこの塗料を 60 メッシュ（目開約 250 μ m）の篩に通した後、塗料中の気泡を真空アジテータ（約 20 mmHg \times 15 分）で脱気し、本発明の水系耐チップング塗料を得る。

また、本発明の水系耐チップング塗料では塗膜形成能を有する樹脂以外に補強剤として合成樹脂繊維、ガラス繊維等の補強用繊維類、熱可塑性樹脂や合成ゴム等の粉体を用いることができる。具体的には、ビニロン繊維、ポリアミド繊維、セルロース繊維等、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、天然・合成ゴム系等

の粉末が挙げられる。これは平均粒子径が $0.1 \sim 150 \mu\text{m}$ で、特に熱可塑性樹脂や合成ゴム等の粉体では融点が $70^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ のものが好ましい。補強剤粉末は、塗料組成物中の $0.5 \sim 10$ 重量%含有するのが好ましい。

本発明の水系耐チップング塗料は、必要に応じて防錆顔料として、クロム酸金属塩、リン酸金属塩、モリブデン酸金属塩、タングステン酸金属塩、タンニン酸金属塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を使用してもよい。上記金属塩の金属としては周期律表のI、II、III族またはIV族の金属、例えばモリブデン酸ナトリウム、タングステン酸ナトリウム、リン酸三カルシウムが例示できる。鉛丹やシアナミド鉛等も用いることもできるが、鉛を含有するため環境に適しているとはいえない。

着色顔料としてはカーボンブラック、酸化チタン、酸化クロム、ペンガラ、等の通常使用されるものであればどのようなものでも使用できる。

また本発明の水系耐チップング塗料には、水溶性ポリアミン類を接着性を増加させるために含有させたり、また長時間放置した際の皮張り防止の為湿潤剤としてエチレングリコール等を含有させる、など必要に応じて他の既知の成分を含有させてもよい。

本発明のアンダーコート材としての耐チップング塗膜は、上記水系耐チップング塗料を用い、以下の方法で作成される。

本発明の水系耐チップング塗料を基板上に塗工した後、第一加熱工程としてまず熱膨張性微粒子が膨張しない温度条件で塗膜の乾燥・ゲル化を行って薄い塗膜を作成し、次いで第二加熱工程として塗膜内の熱膨張性微粒子の膨張温度まで昇温し、熱膨張性微粒子を膨張させてこの薄い塗膜を厚い塗膜に形成し、また塗膜全体を完全にゲル化することができる。この時の加熱温度および時間は、塗料の塗工厚および熱膨張性微粒子の膨張性特性にもよるが、第一加熱工程として $40 \sim 120^\circ\text{C}$ で $1 \sim 30$ 分、第二加熱工程として $120 \sim 180^\circ\text{C}$ で $10 \sim 60$ 分が好ましい。

第一加熱工程では塗膜温度は、熱膨張性微粒子の膨張開始温度より低温になっているのが一般的である。そのため塗膜が乾燥・ゲル化した後、第二加熱工程により熱膨張性微粒子を膨張させると同時にこの膨張の効果の現れた塗膜を完全に

ゲル化する。

上記の第一加熱工程、第二加熱工程は特に分けないで一段の加熱によっても塗膜の乾燥、ゲル化および微粒子の膨張による膜の厚化を容易に行うことができる。

- この時の加熱温度および時間は具体的には、塗料の塗工厚及び熱膨張性微粒子の膨張特性にもよるが、120～180℃で10～60分が好ましい。このような加熱工程により、200μm以下の独立気泡を有し塗膜伸び率50%以上の弾性をもつ塗膜が容易に得られる。

- 本発明の耐チップング塗料は、カチオン電着塗装を施された基材鋼板の上にエアレスポンプを用いて塗装膜厚50～2000μmにスプレー塗装される、もしくはハンディスキージ等で直接基材鋼板の上に塗工してもよい。好ましくは塗装膜厚100～1000μmである。その後乾燥焼き付けを施し、塗膜厚200～5000μmの耐チップング塗膜を形成することが好ましく、特に好ましくは塗膜厚200～2000μmの耐チップング塗膜を形成することが望ましい。

以下、実施例により具体的に説明する。

15 実施例

塗料作成

- 実施例1～12および比較例1～4の塗料を表1及び表2に記載した処方により作製し、増粘剤によりいずれも粘度を約40000cpsに調整した。なお、表中の数値は重量部であり、エマルジョンA、B及びCはそれぞれ大日本インキ化学工業(株)のVONCOAT EC-821(固形分50%)、日本触媒化学工業(株)のアクリセット110E(固形分54%)及びゼネカ(株)のNeoRez R967(固形分40%)を表し、マイクロカプセルD及びEはそれぞれマツモトマイクロスフェアF-82DおよびマツモトマイクロスフェアF-100SSDを表す。

25 塗装

それぞれの塗料を厚さ0.8mmのカチオン電着塗装を施された基材鋼板の上にエアレスポンプを用いて、熱膨張性微粒子配合の塗料は塗装膜厚400μmにスプレー塗装し、また熱膨張性微粒子未配合の塗料については塗装膜厚800μmにスプレー塗装した。

焼き付け

アクリルスチレンエマルジョンとウレタンエマルジョンについては、塗工した鋼板をオープン中で140℃で30分間焼き付け、アクリルエマルジョンでは120℃で4分、ついで140℃で30分間焼き付けした。

5 塗膜特性の評価

得られた塗膜について以下の方法で評価し、結果を表1及び表2に示した。

塗膜厚：

焼き付け後の塗膜の塗膜厚（mm）をマイクロメータで測定した。

塗膜表面膨れおよび塗膜割れ：

- 10 焼き付け後の塗膜の表面ふくれの有無、および塗膜割れを目視により観察した。

○：無し、△：若干有、×：有

気泡構造：

焼き付け後の塗膜を100×200mmの範囲内で200mmの辺に平行に、任意に3カ所でカットして、塗膜断面の気泡の発生を目視観察した。

- 15 ○：カットした断面の気泡が200μm以上のものが無い。

△：カットした断面の気泡が200μm以上500μm未満のものが認められるが500μm以上のものは無い

×：カットした断面の気泡が500μm以上のものが認められる。

塗膜伸び：

- 20 焼き付け後の塗膜の、塗膜伸び（％）をJIS K6301（改正1982年3月1日）に従って測定した。

試験片：2号ダンベル（JIS K6301）

引張試験条件：

塗膜厚：3mm、標線距離：20mm、つかみ具間距離：60mm、引っ張り

- 25 速度：50mm/min

（引張試験に供した塗膜は次のようにして調製した：

厚さ0.8mmのカチオン電着塗装を施された基材鋼板の上に、厚さ60μmのテフロン離型布（ガラス繊維の織物にテフロン樹脂をコーティングしたもの、耐熱温度400℃）を貼り、その上に、140℃で30分の焼き付け後の塗膜厚

が3 mmとなるようにそれぞれの塗料をエアレスポンプを用いて塗装した。焼き付けた。焼き付け後の塗膜を離型布から剥がした。)

耐チップング性:

それぞれの塗料を厚さ0.8 mmのカチオン電着塗装を施された基材鋼板の上に
5 エアレスポンプを用いて塗装膜厚400 μ mにスプレー塗装した後、140℃
で30分間焼き付けた。焼き付け後の塗工面を上にして45°の角度に固定し、
この塗装面に、垂直に立てた内径20 mm長さ2 mの塩化ビニルパイプの下端を
あて、上端からパイプ内を通してJIS M-4ナットを1個ずつ落下させた。

試料の鋼板が露出した時点での総ナット重量(Kg)で耐チップング性を表わ
10 した。

表 1

| 実施例及び比較例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 処方 (重量部) : | | | | | | | | | |
| アクリルスチレンエマルジョンA (固形分50%) | 50 | 50 | 50 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| アクリル酸エチルエマルジョンB (固形分54%) | 0 | 0 | 0 | 50 | 50 | 50 | 0 | 0 | 0 |
| ウレタン樹脂エマルジョンC (固形分40%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 50 | 50 | 50 |
| カーボンブラック | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 炭酸カルシウム | 37 | 35 | 31 | 37 | 35 | 31 | 37 | 35 | 31 |
| シリカ | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| ポリメチル樹脂粉 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| ヘキサメチル酸ソーダ (10%水溶液) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| アルカリ溶解性アクリルエマルジョン (固形分28%) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 水溶性多糖類 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| ブチルセロリアブセート | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 熱膨張性マイクロカプセルD | 2 | 4 | 8 | 2 | 4 | 8 | 2 | 4 | 8 |
| 熱膨張性マイクロカプセルE | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 水 | 32 | 32 | 32 | 35 | 35 | 35 | 25 | 25 | 25 |
| 合計 : | 152 | 152 | 152 | 154.7 | 154.7 | 154.7 | 140.7 | 140.7 | 140.7 |
| 物性・結果 : | | | | | | | | | |
| 塗膜比重 | 1.15 | 0.95 | 0.81 | 1.09 | 0.96 | 0.82 | 1.05 | 0.92 | 0.81 |
| 膜厚 (mm) | 0.6 | 0.8 | 0.8 | 0.6 | 0.8 | 0.8 | 0.7 | 0.8 | 0.8 |
| 表面膨れ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 表面割れ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 気泡構造 | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | △ |
| 塗膜伸び (%) | 98 | 82 | 62 | 100 | 88 | 82 | 66 | 62 | 58 |
| 耐フック (kg) | 78 | 74 | 78 | 92 | 96 | 90 | 102 | 105 | 100 |

表 2

| 実施例及び比較例 処方 (重量部) | 10 | 11 | 12 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| アクリルアミンエマルジョンA (固形分50%) | 50 | 0 | 0 | 50 | 0 | 0 | 50 |
| アクリル酸エチルエマルジョンB (固形分54%) | 0 | 50 | 0 | 0 | 50 | 0 | 0 |
| ウレタン樹脂エマルジョンC (固形分40%) | 0 | 0 | 50 | 0 | 0 | 50 | 0 |
| カーボソフ・ラック | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 炭酸カルシウム | 31 | 31 | 31 | 39 | 39 | 43 | 35 |
| シリカ | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| ポリビニルアルコール | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| ヘキサリン酸ソーダ (10%水溶液) | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.5 | 0.2 | 0.2 | 0.5 |
| アクリル溶解性アクリルエマルジョン (固形分28%) | 5 | 5 | 0 | 5 | 5 | 0 | 5 |
| 水溶性多糖類 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| ブチルビニルアセテート | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0 |
| 熱膨張性マイクロカプセルD | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 |
| 熱膨張性マイクロカプセルE | 8 | 8 | 8 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 水 | 32 | 35 | 26 | 32 | 35 | 25 | 32 |
| 合計: | 151.7 | 154.7 | 141.7 | 152 | 154.7 | 144.7 | 151.5 |
| 物性・結果: | | | | | | | |
| 塗膜比重 | 0.98 | 0.95 | 0.98 | 1.31 | 1.34 | 1.33 | 0.95 |
| 膜厚 (mm) | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| 表面膨れ | ○ | ○ | ○ | x | x | x | ○ |
| 表面割れ | ○ | ○ | ○ | △ | x | △ | ○ |
| 気泡構造 | ○ | ○ | ○ | x | x | x | x |
| 塗膜伸び (%) | 88 | 95 | 102 | 48 | 42 | 52 | 48 |
| 面付ビニル (kg) | 82 | 92 | 103 | 35 | 48 | 62 | 66 |

産業上の利用可能性

本発明の水系耐チップング塗料を焼き付けして形成された塗膜は塗工焼き付けが容易であり、かつ軽量化と耐チップング性に優れたものであり、自動車用耐チップング性アンダーコートとして好適である。

請求の範囲

1. 30～65重量%の固形分および0.1～10重量%の揮発性溶剤を水系分散体として含む塗料であり、該固形分中に塗膜形成能を有する樹脂、熱膨張性微粒子および耐チップング材をそれぞれ15～75重量%、0.2～25重量%および20～80重量%の割合で含有する水系耐チップング塗料。
2. 該固形分を30～60重量%含む請求の範囲第1項記載の水系耐チップング塗料。
3. 水に対し相溶性があり、かつ沸点が90～250℃である揮発性溶剤を含む請求の範囲第1項記載の水系耐チップング塗料。
4. 加熱により体積が20～150倍に発泡し、発泡後の粒径が20～200 μ mになる熱膨張性微粒子を含有する請求の範囲第1項記載の水系耐チップング塗料。
5. 30～65重量%の固形分および0.1～10重量%の揮発性溶剤を水系分散体として含み、該固形分中に塗膜形成能を有する樹脂、熱膨張性微粒子および耐チップング材をそれぞれ15～75重量%、0.2～25重量%および20～80重量%の割合で含有する水系耐チップング塗料を、塗布後、加熱して得られる、独立気泡を有し膜厚が0.2～5mmである耐チップング塗膜。
6. 該固形分を30～60重量%含む水系耐チップング塗料を塗布して得られる請求の範囲第5項の耐チップング塗膜。
7. 50%以上の塗膜伸び率をもつ請求の範囲第6項の耐チップング塗膜。
8. 30～65重量%の固形分および0.1～10重量%の揮発性溶剤を水系分散体として含み、該固形分中に塗膜形成能を有する樹脂、熱膨張性微粒子および耐チップング材をそれぞれ15～75重量%、0.2～25重量%および20～80重量%の割合で含有する水系耐チップング塗料を金属基板上に塗布した後、該熱膨張性微粒子の膨張開始温度以

上に加熱して該熱膨張性微粒子を膨張させて塗工厚より大きい膜厚とする耐チップング塗膜の形成方法。

9. 該固形分を30～60重量%含む水系耐チップング塗料を用いた請求の範囲第8項の耐チップング塗膜の形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02083

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C09D5/00, 5/02, 7/12, 133/04, 175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C09D5/00, 5/02, 7/12, 133/04, 175/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP, 5-214269, A (Matsumoto Yushi Seiyaku Co., Ltd.), August 24, 1993 (24. 08. 93), Claim (Family: none) | 1 - 9 |
| A | JP, 58-71968, A (Nippon Paint Co., Ltd.), April 28, 1983 (28. 04. 83), Claim & JP, 1-31551, B2 | 1 - 9 |
| A | JP, 6-157976, A (Nissan Motor Co., Ltd.), June 7, 1994 (07. 06. 94), Claim (Family: none) | 1 - 9 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
July 25, 1997 (25. 07. 97)

Date of mailing of the international search report
August 5, 1997 (05. 08. 97)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C09D 5/00, 5/02, 7/12, 133/04, 175/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C09D 5/00, 5/02, 7/12, 133/04, 175/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | J P, 5-214269, A (松本油脂製菓株式会社) 24. 8月. 1993 (24. 08. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-9 |
| A | J P, 58-71968, A (日本ペイント株式会社) 28. 4月. 1983 (28. 04. 83), 特許請求の範囲 & J P, 1-31551, B2 | 1-9 |
| A | J P, 6-157976, A (日産自動車株式会社) 7. 6月. 1994 (07. 06. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-9 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 07. 97

国際調査報告の発送日

05.08.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中 田 とし子

印

4 J

8017

電話番号 03-3581-1101 内線 3458